



# 界面分子マクロクラスターを利用した微粒子集積法の開発

著者	梶原 剛史
号	58
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第004869号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/58962">http://hdl.handle.net/10097/58962</a>

氏 名 梶 原 剛 史  
 授 与 学 位 博士 (工学)  
 学位授与年月日 平成25年9月25日  
 学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項  
 研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻  
 学 位 論 文 題 目 界面分子マクロクラスターを用いた微粒子集積法の開発  
 指 導 教 員 東北大学教授 栗原 和枝  
 論文審査委員 主査 東北大学教授 栗原 和枝 東北大学教授 今野 幹男  
 東北大学教授 三ツ石 方也 東北大学准教授 水上 雅史

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

金属や半導体ナノ粒子は、粒子のサイズや形状に依存して、バルク材料とは異なる電氣的・光学的性質を持つため、これらナノ粒子を基板上に配列・固定化することで、新規機能性材料創成の試みが盛んに行われている。近年、対象とする構造や成膜速度・コストなどに合わせて多くの粒子配列手法が提案されているが、1層単位の層数制御は Langmuir-Blodgett 法や交互吸着法による単層集積の繰り返しによる方法に限られ、簡便・低コスト・高速に大面積にわたる層数制御を1ステップで行う集積法は報告されていなかった。

水上・栗原は、表面力測定を中心とした界面計測により、固-液界面に形成される厚さ10～数10 nmにもおよぶ規則構造である界面分子マクロクラスターを見出し(図1, [1-3])、この現象を利用した微粒子集積法の開発を行っている。界面分子マクロクラスターは、非極性液体(シクロヘキサンなど)中のシリカ表面に吸着したアルコールなどの水素結合性液体分子が、表面のシラノール基および分子間の水素結合によりつながった分子組織体である。これまでに、エタノール-シクロヘキサン2成分液体中のエタノールマクロクラスターを利用して、OH基修飾された金ナノ粒子(粒径約5 nm)の単粒子膜および部分的に2層の粒子膜の調製を報告している。本研究では、界面分子マクロクラスターの構造・厚みが吸着分子種とその濃度により制御できることを活かし、集積メカニズム、特に、吸着層の厚みや吸着層-バルクの界面エネルギーと集積体構造の関係性を明らかにし、プロセスの適切な制御を行うことで、これまで本集積法では調製できなかった多層膜の調製および層数制御を行った。

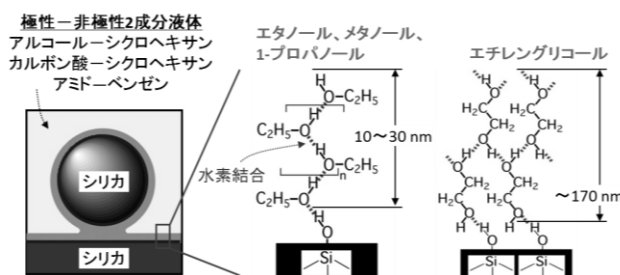


図1 界面分子マクロクラスターの模式図

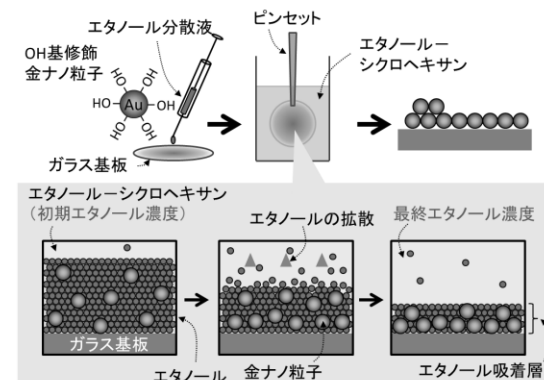


図2 界面分子マクロクラスターを利用した微粒子集積法

### 第2章 エタノールおよびエタノール-エチレングリコールマクロクラスターを利用した微粒子集積

#### 1. エタノールマクロクラスターを利用した微粒子集積

粒径  $4.6 \pm 0.8$  nm の金ナノ粒子を合成後、11-メルカプト-1-ウンデカノールを加えて末端 OH 基の SAM を

調製し、マクロクラスター吸着層形成に必要な OH 基を粒子表面に導入した。この金ナノ粒子をエタノールに 2.5 mg/mL で分散させ、ガラス基板上に滴下してエタノール-シクロヘキサン 2 成分液体に浸漬した。分散液からエタノールがバルク中へ拡散し、金ナノ粒子は一部バルクへ拡散するが基板表面に濃縮される。平衡後にはガラス基板上に形成したエタノール吸着層に金ナノ粒子が残り、取り出して乾燥させることで集積体を得た (図 2)。タッピングモード AFM 観察により集積体構造を評価し、スクラッチにより粒子を除去して形成した段差より膜厚を評価した。

平衡後の最終的なエタノール濃度が 1.0 mol% 以下では、1 層あるいは部分的には 2 層の集積体を得られた (図 3)。一方、最終エタノール濃度 5.0 mol% では、3 次元凝集体を含む不均一な集積体を得られた。これらの集積構造の濃度依存性は、基板上に形成したエタノール吸着層の構造を反映しているものと考えられる。つまり、最終エタノール濃度 1.0 mol% 以下では吸着層-バルクに界面エネルギーが存在しているため均一な集積体を得られ、エタノール濃度 5.0 mol% では、バルクに形成したエタノールクラスターとの分子交換により吸着層構造が乱れ、バルクとの界面エネルギーは消失するため、不均一な構造となった。また、集積体の 2 層目の割合はエタノール濃度によって変化し、これは界面エネルギーの減少によりバルク中へ拡散する粒子数が増加し、層数が減少するものと考えられる。以下では吸着層厚み・界面エネルギーに着目した制御を行った結果を示す。

## 2. エタノール-エチレングリコールマクロクラスターを用いた微粒子集積：多層膜調製

多層膜の調製を試みるため、最大 170 nm の厚い吸着層を形成するエチレングリコールマクロクラスターを用いて金ナノ粒子を集積した。ただし、エチレングリコールとシクロヘキサンの相溶性が低く、吸着層平衡に達するまでに非常に時間がかかるため、金ナノ粒子の分散液としてエタノール-エチレングリコール 2 成分液体を使用した。それに伴い、粒子集積の予備実験として、エタノール-エチレングリコール-シクロヘキサン 3 成分液体 (エタノール:エチレングリコール = 9:1 v/v、エチレングリコール 0.004 mol%) 中のシリカ表面間の表面力測定を行った。観測された吸着層接触に起因する引力と構造斥力をフィッティングすることで、マクロクラスター吸着層の厚み約 60 nm、吸着層-バルクの界面エネルギー約 1.5 mN/m を得た。

60 nm の吸着層を形成する最終濃度条件では、膜厚約 14.4 nm の 3 層の多層膜が得られた (図 4)。エタノールマクロクラスターを利用した場合に比べ吸着層厚さが厚いことで、吸着層内に残る金ナノ粒子の量が多くなり厚い集積体が得られたと考えられる。

## 第3章 メタノールマクロクラスターを用いた微粒子集積：層数の制御

粒子集積時にバルク中へ拡散する金ナノ粒子の量を制御するため、吸着層-バルクに高い界面エネルギーが存在するメタノールマクロクラスターを利用して金ナノ粒子の集積を行った。

吸着層-バルクに 7.2 mN/m の高い界面エネルギーが存在する最終メタノール濃度 0.1 mol% では、膜厚 17.6 nm の 3 層と 4 層の混在する多層膜が得られた (図 5)。この厚さはメタノールマクロクラスターの厚み 20 nm

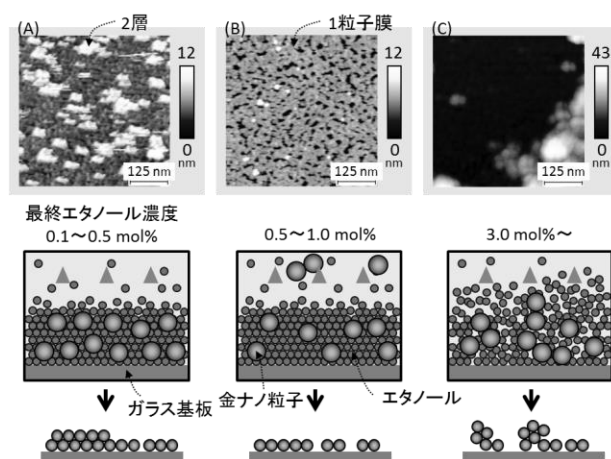


図 3 最終エタノール濃度(A) 0.5, (B) 1.0, (C) 5.0 mol%で調製した金ナノ粒子集積体の AFM 像と集積メカニズム。分散液滴下量 10  $\mu$ L、金ナノ粒子濃度 2.5 mg/mL。

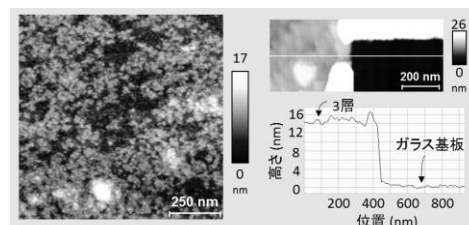


図 4 エタノール:エチレングリコール 9:1 v/v、エチレングリコール濃度 0.004 mol%で調製した金ナノ粒子集積体の AFM 像とその膜厚測定。分散液滴下量 10  $\mu$ L、金ナノ粒子濃度 2.5 mg/mL。

に近く、吸着層－バルクの界面エネルギーが高いことで、粒子を吸着層内に保持する力が強く、平衡後に吸着層内に残る金ナノ粒子の量が増大したと考えられる。

メタノールマクロクラスターを利用した金ナノ粒子集積では、最終メタノール濃度 0.1 ~ 1.0 mol% で集積体の層数の変化はわずかであった。これはバルク中へ拡散する金ナノ粒子の量がこの濃度範囲で変化しなかったためであり、吸着層－バルクの高い界面エネルギーにより効果的に粒子のバルク中への拡散が抑制されたためである。そこで、分散液の滴下量・金ナノ粒子濃度を変えて吸着層内に残る金ナノ粒子の量を制御し、形成される集積体層数の制御を試みた。最終メタノール濃度は、バルクにクラスターが存在せず、安定な吸着層が形成する 0.1 mol% とした。

分散液中の金ナノ粒子濃度の増加に伴い、1 粒子層から 4 層まで集積体の層数が増加した (図 6)。これは、金ナノ粒子のバルク中への拡散を抑制したことで、吸着層中に残る金ナノ粒子の量を滴下した金ナノ粒子の量で制御できたためである。また、金ナノ粒子濃度を上げすぎると凝集体が形成して不均一な構造となり、得られた最大 4 層の集積体の厚さは約 20 nm とメタノールマクロクラスターの厚みに相当することから、吸着層の厚さ以下で層数制御できることが分かった。

#### 第 4 章 金ナノ粒子集積体の吸収スペクトル

得られた金ナノ粒子集積体の吸収スペクトルを測定し、集積体の層数と局在表面プラズモン共鳴波長の関係を調べた。図 6 に示した金ナノ粒子集積体の吸収スペクトルを図 7 に示す。1 粒子層の集積体では局在表面プラズモン共鳴による吸収ピークが波長 551 nm に観察され、層数の増加に伴い約 15 nm 長波長シフトした。この長波長シフトは約 2 層で飽和し、その後 4 層までほとんど変化しなかった。この長波長シフトは、近接粒子数の増加による粒子間での電磁氣的相互作用の増強と考えられ、1 層から 2 層に層数が増加すること層間での相互作用が増加したためと考えられる。

#### 第 5 章 結論

界面分子マクロクラスターを微粒子集積に利用し、金ナノ粒子集積体の層数制御を行った。金ナノ粒子を含むマクロクラスター吸着層が基板上に形成し、吸着層－バルクに高い界面エネルギーが存在することでバルク中への金ナノ粒子の拡散が抑制され、基板上に形成した吸着層が厚いことで多くの金ナノ粒子が取り込まれ、多層膜を調製できた。さらに、金ナノ粒子の拡散を抑制することで、金ナノ粒子濃度によって吸着層に残る金ナノ粒子の量を制御でき、層数の制御が出来た。

1) M. Mizukami, M. Moteki, K. Kurihara, J. Am. Chem. Soc., 124, 12889 (2002). 2) M. Mizukami, Y. Nakagawa, K. Kurihara, Langmuir, 21, 9402 (2005). 3) K. Kurihara, Y. Nakagawa, M. Mizukami, Chem. Lett., 32, 84 (2003).

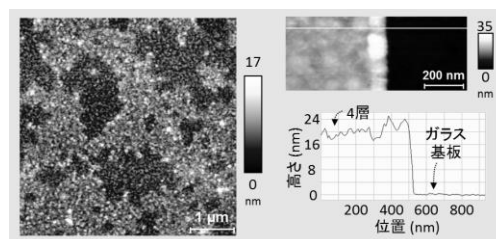


図 5 メタノール濃度 0.1 mol% で調製した金ナノ粒子集積体の AFM 像とその膜厚測定。分散液滴下量 7.5  $\mu$ L, 金ナノ粒子濃度 2.5 mg/mL。

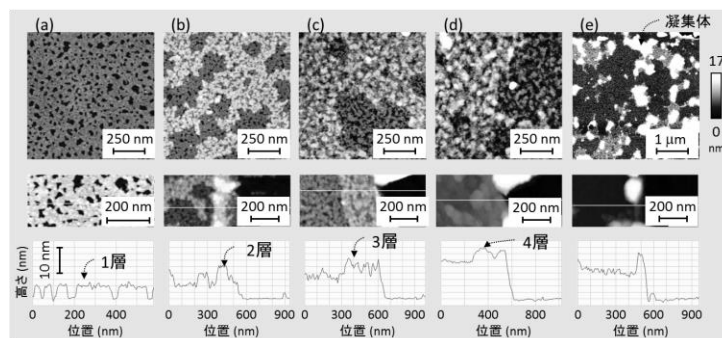


図 6 メタノール濃度 0.1 mol% で調製した金ナノ粒子集積体の AFM 像とその膜厚測定。分散液滴下量 15  $\mu$ L, 金ナノ粒子濃度 (a) 0.25, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, (e) 2.0 mg/mL。

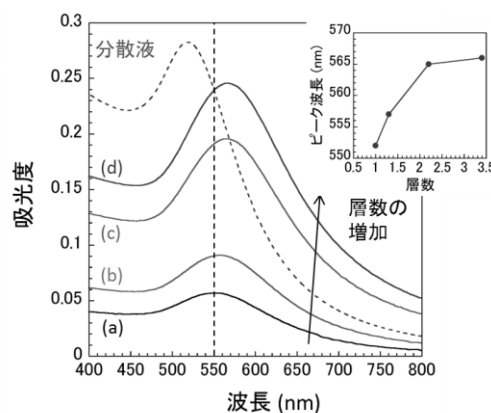


図 7 図 6 に示した金ナノ粒子集積体の吸収スペクトル。

# 論文審査結果の要旨

金属や半導体ナノ粒子は、バルク材料とは異なる電氣的・光学的性質を示し、基板上に配列・固定化することで新規機能性材料・デバイスの創成が期待される。大面積にわたる 1 層単位の層数制御は Langmuir-Blodgett 法や交互吸着法による単層集積の繰り返しのみに限られており、1 回の集積操作で層数を制御しながら集積できれば、簡便・低コスト・高速な手法として期待できる。

栗原らは、極性-非極性（アルコール-シクロヘキサンなど）中のシリカ表面に吸着したアルコールなどが水素結合でつながった厚さ 10 ~ 数 10 nm におよぶ規則構造を形成する現象（界面分子マクロクラスター）を見出し、エタノールマクロクラスターを利用して、粒径約 5 nm の金ナノ粒子の 1 層または部分的に 2 層の集積体の調製を報告している。本論文は、集積機構、特に、吸着層の厚みや吸着層-バルクの界面エネルギーと集積体構造の関係を明らかにし、吸着分子種や濃度により粒子集積プロセスを制御して、これまで本集積法では調製できなかった多層膜の調製および層数制御を行ったものであり、全編 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、エタノールマクロクラスターおよびエタノール-エチレングリコールマクロクラスター吸着層を利用して金ナノ粒子の集積を行い、集積機構の解明と多層集積について述べている。表面を OH 基で被覆した粒径約 5 nm の金ナノ粒子のエタノール分散液をガラス基板上に滴下した後、この基板をエタノール-シクロヘキサン 2 成分液体中に浸漬する。基板上の金ナノ粒子分散液からエタノールがバルク中に拡散することで金ナノ粒子が濃縮され、平衡後には基板上に形成した厚さ 15 nm のエタノール吸着層中に金ナノ粒子が残ることで、1 層および部分的に 2 層の集積体が得られている。この時、吸着層-バルクの界面エネルギー (3.3 mN/m) は滴下したエタノールの拡散に伴う金ナノ粒子のバルク中への拡散を抑制している。しかし、エタノール濃度増加に伴い吸着層構造が乱れて界面エネルギーが減少すると集積体層数の減少を観測しており、これより、多層集積には界面エネルギーが重要な要素であることが明らかになった。

次に多層膜調製のための 1 つの方法として、最大 170 nm にもおよぶ吸着層を形成するエチレングリコールを利用した集積を行っている。エタノール-エチレングリコール 2 成分液体に金ナノ粒子を分散させ、同様の手順で集積を行い、表面力測定により求めた厚さ約 60 nm、界面エネルギー約 1.5 mN/m の吸着層を形成する条件で、3 層の集積体の調製に成功している。

第 3 章では、メタノールマクロクラスター吸着層を利用して金ナノ粒子の集積を行い、さらに集積体の層数制御について述べている。吸着層-バルクの高い界面エネルギー (7.2 mN/m) により、金ナノ粒子のバルク中への拡散が抑制されることで、吸着層厚さ 20 nm に近い厚さの 3 ~ 4 層の多層膜が得られている。さらに分散液中の金ナノ粒子濃度により、吸着層中の粒子量を制御することで、層数制御が可能となった。

第 4 章では、本集積法により得られた金ナノ粒子多層膜の吸収スペクトルを測定し、局在表面プラズモン共鳴波長の層数依存性について検討している。多層膜の層数増加に伴う層間での電磁氣的相互作用の増強により共鳴波長は長波長シフトし、3 ~ 4 層で飽和することが分かった。

第 5 章は総括である。

以上要するに本論文は、固-液界面における数 10 nm におよぶ液体分子の自己組織化現象を微粒子集積に利用し、液体分子の種類や組成により組織体構造・集積プロセスを制御し微粒子集積体の層数制御を行ったものであり、材料化学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。